

PRVPATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen

REC'D 14 FEB 2005

WIPO PCT

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



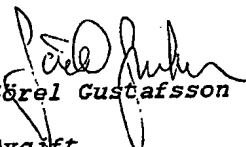
(71) Sökande Försvarets Materielverk, Stockholm SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0400117-8
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2004-01-21
Date of filing

Stockholm, 2005-01-28

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office


Görel Gustafsson
Avgift
Fee

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN**

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

Sätt att framställa salt av dinitramidsyra.

Uppfinningen hänför sig till framställning av salt av dinitramidsyra innefattande nitre-
ring av en utgångsförening med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitra-
midsyra i en reaktionsblandning.

Genom EP 843 647 är ett förfarande känt där en utgångssubstans nitreras med en
nitrerande syrablandning vid en temperatur av -25°C eller lägre för att bilda dinitra-
midsyra i reaktionsblandningen. Utgångssubstansen är vald ur en grupp bestående
av NH_2NO_2 , $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2$; $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$, $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$, reaktionsprodukter av
ammoniak och svaveltrioxid, och salter av dessa med metallkationer, ammonium och
organiska kationer. Nitriersyran är vald ur en grupp bestående av salpeter-
syra/svavelsyra ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$), salpetersyra/oleum ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$), salpeter-
syra/svaveltrioxid (HNO_3/SO_3), salpetersyra/perklorsyra ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$), salpeter-
syra/fosforsyra ($\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$), salpetersyra/difosforpentoxid ($\text{HNO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$), salpeter-
syra/ättiksyra, salpetersyra/ättiksyraanhydrid, salpetersyra/trifluorättiksyra och sal-
petersyra/trifluorättiksyraanhydrid.

Dinitramidsyran är inte stabil i reaktionsblandningen och under reaktionen stiger
dinitramidsyrakoncentrationen till ett maximum för att sedan avta. Reaktionsbland-
ningen neutraliseras därför med en bas efter viss reaktionstid och dinitramidjonen
stabiliseras som ett salt i lösning. Dinitramidsyrahalten övervakas under reaktionen
gång med UV-spektroskopi så att reaktionen kan avbrytas när optimal halt uppnåts.
Dinitramidsaltet kan sedan utvinnas från lösningen med ett adsorptionsmedel som
adsorberar dinitramidsaltet.

En nackdel med det kända förfarandet är att avfallsmängden blir stor och förbruk-
ningen av nitriersyra hög. Ett ändamål med föreliggande uppfinning är att tillhanda-
hålla ett alternativt förfarande som medger att avfallsmängden väsentligt kan reduce-
ras och syra återvinnas för framställning av ny nitriersyra.

Detta uppnås med ett sätt som definieras i patentkraven.

Vid förfarandet enligt uppfinningen kan nitreringen ske på samma sätt, med samma
utgångssubstanser och nitrermedel som beskrivs i EP 843 647. Förfarandet är dock

generellt tillämpbart för nitreeringar som görs med en nitrerande syrablandning och resulterar i dinitramidsyra i en restsyrainnehållande reaktionsblandning. Föredraget nitrermedel enligt uppfinningen är en blandning av HNO_3 och H_2SO_4 och som utgångssubstans föredras sulfaminsyrans kalium eller ammoniumsalt.

5

Utmärkande för uppfinningen är att reaktionsblandningen inte neutraliseras efter viss reaktionstid utan i stället tillförs en positiv jon, som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen. Fällningen separeras från blandningen och den återstående restsyralösningen kan upparbetas för återvinning av syra. Det utvunna dinitramidsaltet kan användas som energetiskt material och/eller användas som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter.

10

15

Den positiva jonen skall bilda ett svårösligt jonparskomplex med dinitramidjonen men kan i övrigt vara av godtyckligt slag. Speciellt föredras joner som härstammar från basiska kväveföreningar i ringform eller kedjeform med ett eller flera kväve och ett eller flera kol. Den basiska kväveföreningen kan t.ex. vara olika derivat av guanidin som bildar i vatten svårösliga salter.

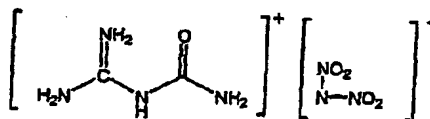
20

25

Enligt en föredragen utföringsform är den positiva jonen guanylurea-jonen. Den fällning som då erhålls, guanylureadinitramid [1], är ett energetiskt material som är mycket okänsligt för slag och rivning, har hög termisk stabilitet och lagringsstabilitet. Att isolera dinitramidjonen i form av guanylureadinitramid har därför stora fördelar ur hanteringssynpunkt och föreningen är väl lämpad som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter. Guanylureadinitramid har tidigare framställts från ammoniumdinitramid och dess egenskaper beskrivs i U. Bemm et al: "FOX-12, A New Energetic Material with Low Sensitivity for Propellants and Explosives Applications"; Conference Proceedings, NDIA 1998 Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, San Diego, November 16-19, 1998.

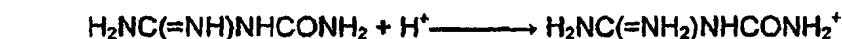
30

Guanylureadinitramid



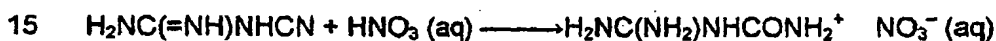
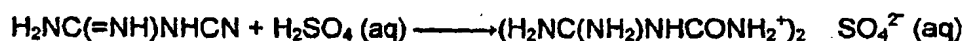
.....[1]

Guanylurea-jonen kan tillföras processen på flera olika sätt. Ett guanylureasalt kan sättas till reaktionsblandningen, t.ex. genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av guanylureasaltet. Lämpligen används ett salt som svarar mot den använda nitriersyran för att inte tillföra nya anjoner i blandningen, t.ex. ett sulfat- eller nitratsalt när nitriersyran är $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Ett annat sätt är att reagera reaktionsblandningen med guanylurea, som då protoneras till guanylurea-jonen av restsyra i reaktionsblandningen. Reaktionsblandningen kan t.ex. blandas med en vattenlösning av guanylurea.



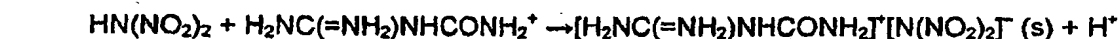
10

Ytterligare ett sätt är att reagera cyanoguanidin med reaktionsblandningen varvid guanylurea-jonen bildas in situ genom att nitrilfunktionen hydrolyseras till amidfunktion i den sura miljön.



Lämpligen blandas reaktionsblandningen med en vattenslurry av cyanoguanidin. Temperaturen höjs när syran späds av vattensluryn vilket startar hydrolysen

Den bildade guanylureajonen reagerar omedelbart med dinitramidsyran i reaktionsblandningen och ger en fällning av guanylureadinitramid.



Den utvunna fällningen kan användas som startmaterial för framställning av andra dinitramidsalter. Fällningen kan lösas i en basisk lösning, företrädesvis en alkohollösning, under värmning. Ett dinitramidsalt med katjon från den använda basen kan därefter fällas ut t.ex. genom avkylning av lösningen. Företrädesvis används KOH som bas. Kalliumdinitramid, som då erhålls, kan användas som oxidationsmedel i olika krut- och pyrotekniska satser och kan i sin tur lätt omvandlas till andra dinitramidsalter, t.ex. ammoniumdinitramid ADN, genom enkla jonbytesförfaranden. Sådana jonbytesförfaranden beskrivs t.ex. i EP 843 647. Vid reaktionen med en bas återbildas dessutom guanylurea, som kan återföras i processen för utfällning av dinitramidjonen ur reaktionsblandningen såsom ovan beskrivits.

35 Den restsyralösning som återstår sedan fällningen separerats från reaktionsblandningen kan upparbetas på känt sätt genom denitrering och koncentrerings för återvinning av HNO_3 respektive H_2SO_4 eller annan använd nitreringsfrämjande stark syra.

De återvunna syromna kan användas för framställning av ny nitrerande syrablandning.

Uppfinningen skall i det följande belysas med exempel.

5

Exempel 1.

En sats på 12 kg ammoniumsulfamat nitrerades i en satsreaktor med nitrsyra bestående av rykande HNO_3 och 100 %-ig H_2SO_4 . Viktförhållande $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ var 7:3 och viktförhållandet substrat/nitrsyra var ca 1:5. Temperaturen hölls mellan -40°C och -25°C under nitreringen som varade i ca 30 minuter. Därefter tömdes reaktionsblandningen ner i en blandning av 6 kg cyanoguanidin i ca 60 liter vatten. Vattenblandningen hade en temperatur av 15°C och utgjorde vid denna temperatur en slurry av delvis löst och delvis suspenderad cyanoguanidin. När reaktionsblandningen blandades med slurryn steg temperaturen snabbt till ca 70°C och efter en kort stund började en fällning att falla ut. Blandningen kylades till 25°C varefter fällningen filterades av och tvättades med vatten. Fällningen bestod av guanylureadinitramid. Restsyralösningen från filtreringen fördes till restsyraåtervinning för upparbetning innefattande denitrering för återvinning av HNO_3 och koncentrerings för återvinning av H_2SO_4 .

20

En del av den utvunna guanylureadinitramiden användes för framställning av kaliumdinitramid (KDN). En lösning innehållande ca 30 vikt% vatten, 60 vikt% etanol och 10 vikt% KOH värmdes till ca 50°C och guanylureadinitramid löstes i denna lösning under fortsatt värmning. Efter ca 15 minuter innehöll lösningen 30 vikt% löst guanylureadinitramid och kylning av lösningen inleddes. KDN började kristallisera ut och blandningen kylades vidare till 15-20°C varefter utkristalliserad KDN filterades av och tvättades med etanol. Moderluten från kristallisationen innehöll guanylurea och tillvaratogs för återvinning och användning i processen för utfällning av dinitramidjonen vid nitreringen.

30

En del av den etanolfuktiga kaliumdinitramiden från filtreringen användes direkt för framställning av ammoniumdinitramid (ADN) på samma sätt som beskrivs i exempel 1 i EP 843647.

35

Exempel 2.

- Exempel 1 upprepades men med den skillnaden att reaktionsblandningen från nitre-
ringen tömdes ner i en vattenlösning av guanylureanitrat. Lösningen innehöll 15
vikt% guanylureanitrat och hade kylts till ca 12°C. Temperaturen steg när reaktions-
blandningen slogs i lösningen och blandningen kylades till 25 °C. Utfällning av
5 guanylureadinitramid startade praktiskt taget omedelbart och fällningen filtrerades av
och tvättades med vatten. Restsyralösningen fördes till restsyraåtervinning.

Patentkrav:

1. Sätt att framställa salt av dinitramidsyra, innefattande nitrering av en utgångsförening med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitramidsyra i en reaktionsblandning, kännetecknat av att reaktionsblandningen tillförs en positiv jon som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen och att fällningen separeras från blandningen.
2. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen är protonerad guanylurea.
3. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av ett guanylureasalt.
4. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att guanylurea reageras med reaktionsblandningen för bildande av protonerad guanylurea in situ.
5. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning av guanylurea.
6. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att cyanoguanidin reageras med reaktionsblandningen för bildande av protonerad guanylurea in situ.
7. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den positiva jonen tillförs genom att reaktionsblandningen blandas med en vattenlösning eller vattenlurry av cyanoguanidin.
8. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den separerade fällningen används som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter.
9. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den separerade fällningen är guanylureadinitramid; att fällningen löses i en basisk lösning och att ett dinitramidsalt med katjon från den använda basen därefter fälls ut.

10. Sätt enligt krav 9, kännetecknat av att lösningen är en alkohollösning.
11. Sätt enligt krav 9, kännetecknat av att basen är KOH.
- 5 12. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att den restsyralösning som återstår sedan fällningen separerats från reaktionsblandningen upparbetas för återvinning av syra.

9
1
2
3
4
5
6
7
8
9
0

Sammandrag:

- Sätt att framställa salt av dinitramidsyra, Innefattande nitring av en utgångsförening med en nitrerande syrablandning för bildande av dinitramidsyra i en reaktionsblandning. Reaktionsblandningen tillförs en positiv jon som med dinitramidjonen bildar ett jonparskomplex som faller ut i den sura reaktionsblandningen och fällningen separeras från blandningen. Den återstående restsyralösningen kan upparbetas för återvinning av syra för beredning av ny nitrerande syrablandning. Föredragen positiv jon är guanylurea-jonen som ger en fällning av guanylureadinitramid. Fällningen kan användas som utgångsmaterial för framställning av andra dinitramidsalter, t.ex. KDN och ADN. Guanylurea-jonen kan bildas in situ i processen genom att cyanoguanidin reageras med reaktionsblandningen.

9510000